

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月28日 (28.08.2003)

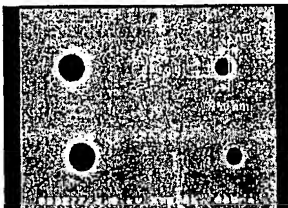
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/071356 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/004, 7/11, H01L 21/027 (KOUCHEYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 荒谷 勝久 (ARATANI, Katsuhisa) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区 北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01886
- (22) 国際出願日: 2003年2月20日 (20.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区 虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-46029 2002年2月22日 (22.02.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).  
特願2002-297893 2002年10月10日 (10.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区 北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河内山 彰

(54) Title: RESIST MATERIAL AND MICROFABRICATION METHOD

(54) 発明の名称: レジスト材料及び微細加工方法



the stoichiometric composition corresponding to the valence number that the transition metal can have.

(57) Abstract: A resist material and microfabrication method realizing high-resolution microfabrication without using any expensive projector such as of an electron beam or an ion beam. They realize further finer microfabrication by using a conventional exposure system. A resist layer containing an incomplete oxide of a transition metal such as W or Mo is selectively exposed and developed to pattern the resist layer into a predetermined shape. The incomplete oxide of a transition metal referred to here is a compound the oxygen content of which is decreased below the stoichiometric composition corresponding to the valence number that the transition metal can have, namely a compound which is an incomplete oxide of a transition metal the oxygen content of which is smaller than that of

[続葉有]

WO 03/071356 A1



---

(57) 要約:

電子ビームやイオンビーム等の高価な照射装置を用いることなく、分解能の高い微細加工を実現するレジスト材料及び微細加工方法である。すなわち、既存の露光装置を利用してさらなる極微細加工を実現する。WやMoのような遷移金属の不完全酸化物を含んでなるレジスト層を選択的に露光し、現像して所定の形状にパターニングする。ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことである。

## 明 細 書

## レジスト材料及び微細加工方法

5

## 技術分野

本発明は、無機材料からなるレジスト材料及びこのレジスト材料を用いた微細加工方法に関し、特に紫外から可視光領域を露光源とする精度の高い微細加工が可能なレジスト材料及び微細加工方法に関する。

10

## 背景技術

近年の半導体、光学デバイス、磁気デバイス等を微細加工するためのリソグラフィ技術には数十nm程度以下のパターン精度が必須であり、この高精度を実現するために光源、レジスト材料、ステッパ等の様々な

15 分野において精力的な開発が進められている。

微細加工寸法精度を向上させる手法としては、露光源の波長を短くすることや細く収束された電子線又はイオンビームを採用すること等が有効とされるが、短波長の露光光源や電子線及びイオンビーム照射源を搭載する装置は極めて高価であり、安価なデバイス供給には不向きである。

20 そこで、既存の露光装置と同一光源を用いながら加工寸法精度の向上を図る手法として、照明の方法に工夫を施すことや、位相シフトマスクと称される特殊なマスクを用いること等が提案されている。さらに他の手法として、レジストを多層とする方法や、無機レジストを用いる方法等の試みがなされている。

25 現在では、例えばノボラック系レジスト、化学増幅レジスト等の有機レジストと、露光源として紫外線とを組み合わせた露光方法が一般的に

広く行われている。有機レジストは、汎用性がありフォトリソグラフィの分野で広く用いられているものであるが、分子量が高いことに起因して露光部と未露光部との境界部のパターンが不明瞭となり、微細加工の精度を高める観点では問題がある。

- 5      これに対して、無機レジストは低分子であるので露光部と未露光部との境界部で明瞭なパターンが得られ、有機レジストに比較して高精度の微細加工を達成する可能性がある。例えば、

Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30 (1991) pp3246において、 $\text{MoO}_3$ や $\text{WO}_3$ 等をレジスト材料として用い、露光源としてイオンビームを用いた微細加工例  
10    が紹介されている。また、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp6673においては、 $\text{SiO}_2$ をレジスト材料として用い、露光源として電子ビームを用いる加工例、SPIE Vol. 3424 (1998) pp20にはカルコゲナイドガラスをレジスト材料として用い、露光源として波長476 nm及び波長532 nmのレーザ並びに水銀キセノンランプからの紫外光を用いる方法が紹介  
15    されている。

ところで、露光源として電子ビームを用いる場合には上述のように多種類の無機レジスト材料を組み合わせることが可能であるが、紫外線又は可視光に対応する材料としては、カルコゲナイド材料の報告があるのみである。これは、カルコゲナイド材料以外にこれまで提案された無機  
20    レジスト材料が、紫外線又は可視光に対して透明であるため、吸収が著しく少なく実用上不適であるためと考えられる。

しかしながら、カルコゲナイド材料は、紫外線又は可視光が利用可能であり既存の露光装置を利用可能という利点を有するものの、 $\text{Ag}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ag}-\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}$ 等の人体に有害な材料を含むと  
25    いう問題点がある。

一方、紫外線又は可視光を用いたフォトリソグラフィ技術は、DRA

M (Dynamic Random Access Memory)、Flashメモリ、CPU (Central Processing Unit)、ASIC (Application Specific IC) 等の半導体デバイス、磁気ヘッド等の磁気デバイス、液晶、EL (Electro Luminescence)、PDP (Plasma Display Panel) 等の表示デバイス、  
5 光記録媒体、光変調素子等の光デバイス、等の各種デバイスの作製に多岐にわたって応用されている。これらの中で、コンパクトディスク (CD) (登録商標)、いわゆるDVD等に代表される読み取り専用光ディスクの構造を例に挙げて以下に説明する。

光ディスクは、情報信号を示すピットやグルーブ等の微細な凹凸パターンが形成された例えばポリカーボネート等の光学的に透明な基板の一面に、アルミニウム等の金属薄膜からなる反射膜が形成され、さらに  
10 反射膜上に保護膜が形成された構造を基本的に有する。

このような光ディスクの微細凹凸パターンは、微細凹凸パターンが高精度に形成されたスタンプを用いて、基板上に忠実に且つ即座に当該パターンを複製するプロセスを経ることにより作製される。ここで、スタ  
15 ンプの作製方法について以下に説明する。

例えば、表面を十分に平滑にしたガラス基板を回転基台に載置し、ガラス基板を所定の回転数で回転した状態で、感光性のフォトレジストをガラス基板上に供給して塗布する。次に、ガラス基板を回転させてフォ  
20 トレジストを延伸し、全面的にスピンコートした状態とする。次に、記録用レーザ光によりフォトレジストを所定のパターンに露光し、情報信号に対応した潜像を形成する。次に、これを現像液で現像し、露光部又は未露光部を除去する。これにより、ガラス基板上に、フォトレジストの所定の凹凸パターンが形成されてなるレジスト原盤が得られる。さら  
25 に、電鍍法等の手法によってレジスト原盤の凹凸パターン上に金属を析出させて凹凸パターンを転写し、これをレジスト原盤から剥離すること

によりスタンパとする。

そして、作製したスタンパを用いて射出成型法等の従来公知の転写方法によって、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂からなる基板を大量に複製し、さらに反射膜、保護膜等を成膜することにより光ディスクが得られる。

この光ディスクに記録される情報容量は、如何に高密度でビット又はグループを記録できるかによって決定される。すなわち、光ディスクに記録される情報容量は、レジスト層にレーザ光による露光を行って潜像を形成する、いわゆるカッティングにより如何に微細な凹凸パターンを形成できるかによって決定される。

例えば、読み取り専用DVD (DVD-ROM) においては、スタンパ上に最短ビット長 $0.4\mu\text{m}$ 、トラックピッチ $0.74\mu\text{m}$ のビット列がスパイラル状に形成されており、このスタンパを金型として作製された直径 $12\text{cm}$ の光ディスクの片面に $4.7\text{GB}$ の情報容量を持たせている。

このような構成の光ディスク作製に必要なレジスト原盤を作製するリソグラフィ工程では、波長 $413\text{nm}$ のレーザと、開口数NAとして $0.90$ 前後 (例えば $0.95$ ) の対物レンズとが用いられている。

近年の情報通信及び画像処理技術の急速な発展に伴い、上述したような光ディスクにおいても、現在の数倍にも及ぶ記録容量の向上を達成することが課題とされている。例えば、デジタルビデオディスクの延長線にある次世代光ディスクにおいては、これまでと同じ信号処理方式により直径 $12\text{cm}$ の光ディスクの片面に $25\text{GB}$ の情報容量を持たせることが要求される。この要求に応えるためには、最短ビット長を $0.17\mu\text{m}$ 、トラックピッチを $0.32\mu\text{m}$ 程度にまで微細化する必要がある。

ところで、光源の波長を $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) とし、対物レンズの開口数を $NA$  とすると、露光される最短ピット長 $P$  ( $\mu\text{m}$ ) は、以下の式 (1) で表される。なお、 $K$  は比例定数である。

$$P = K \cdot \lambda / NA \quad \dots (1)$$

- 5      ここで、光源の波長 $\lambda$ 、対物レンズの開口数 $NA$ は光源となるレーザ装置の仕様によって決まる項目であり、比例定数 $K$ はレーザ装置とレジスト層との組み合わせで決まる項目である。

- 前記DVD等の光ディスクを作製する場合には、波長 $0.413\mu\text{m}$ 、開口数 $NA$ を $0.90$ とすると、最短ピット長が $0.40\mu\text{m}$ であるため、上記式 (1) より比例定数 $K = 0.87$ となる。
- 10

- 一般的には、先に述べた極微細ピットの形成は、レーザ波長の短波長化によって達成することが有効とされる。すなわち、片面 $25\text{GB}$ の高密度光ディスクに要求される最短ピット長 $0.17\mu\text{m}$ 程度を得るためには、比例定数 $K$ を一定とし、例えば $NA = 0.95$ の場合、レーザ波長として $\lambda = 0.18\mu\text{m}$ の光源が必要である。
- 15

- ここで必要となる波長 $0.18\mu\text{m}$ は、次世代半導体リソグラフィ用の光源として開発されている波長 $193\text{nm}$ のArFレーザよりも短波長である。このような短波長を実現する露光装置は、光源となるレーザのみならずレンズ等の光学部品についても特殊なものが必要となり、非常に高価となる。すなわち、露光波長 $\lambda$ の短波長化と対物レンズの開口数 $NA$ の大口径化とによって光学的な解像度を上げて極微細加工に対応する手法は、微細化の進展に伴って既存の露光装置が使用できなくなる代わりに高価な露光装置を導入せざるを得ないために、安価なデバイス供給達成には極めて不向きである。
- 20

- そこで本発明はこのような従来の問題点を解決するために提案されたものであり、電子ビームやイオンビーム等の高価な照射装置を用いるこ
- 25

となく、高精度の微細加工を実現するレジスト材料を提供することを目的とする。また、このレジスト材料を用いることにより、既存の露光装置を利用してさらなる極微細加工を実現することが可能な微細加工方法を提供することを目的とする。

5

#### 発明の開示

先に述べたように、 $\text{MoO}_3$ や $\text{WO}_3$ 等の遷移金属の完全酸化物は従来からレジスト材料として用いられているが、これらは紫外線又は可視光に対して透明であり吸収が著しく小さいので、紫外線又は可視光を露光

10 源とする微細加工が困難である。

これに対して、本発明者らは検討の結果、遷移金属酸化物の化学量論組成から僅かでも酸素含有量がずれるとこの酸化物の紫外線又は可視光に対する吸収が突然大きくなるとともに、紫外線又は可視光を吸収することによりその化学的性質が変化し、レジスト材料及び微細加工方法への応用が可能であることを見出した。すなわち、これにより上記式(1)

15 において比例定数Kが改善され、最短ピット長Pを小さくすることができ

る。

本発明に係るレジスト材料は上述の知見に基づいて考案されたものであり、遷移金属の不完全酸化物を含むレジスト材料であって、該不完全

20 酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであることを特徴とする。

また、本発明に係る微細加工方法は、遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料

25 よりなるレジスト層を基板上に成膜した後、該レジスト層を選択的に露光し、現像して所定の形状にパターニングすることを特徴とする。



ここでいう遷移金属の不完全酸化物とは、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物  
5 のことと定義する。

なお、複数種類の遷移金属を含む場合には、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

10 本発明のレジスト材料に用いられる遷移金属の不完全酸化物は、紫外線又は可視光に対する吸収を示すので、電子ビームやイオンビーム等の特殊な露光源を用いることなく露光可能である。また、遷移金属の不完全酸化物は低分子であるために、高分子からなる有機レジストに比べて未露光部と露光部との境界が明瞭となるので、これをレジスト材料とし  
15 て用いることにより、高精度なレジストパターンを得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明を適用した微細加工方法に用いられる露光装置を模式的に表す図である。

20 図2は、本発明のレジスト材料からなるレジスト層を露光した場合における、露光に用いる光源の照射パワーと、露光部と未露光部とでのエッチング速度の差との関係を示す特性図である。

図3A～図3Cは、露光工程における照射パターンの例を示す特性図である。図3A及び図3Bは、照射パルスの例であり、図3Cは、連続  
25 光の例である。

図4A～図4Dは、2層レジストの工程を示す要部概略断面図である。

図 4 A は第 1 のレジスト層及び第 2 のレジスト層成膜工程であり、図 4 B は第 1 のレジスト層パターンニング工程であり、図 4 C は第 2 のレジスト層エッチング工程であり、図 4 D は第 1 のレジスト層除去工程である。

図 5 は、現像後の W の不完全酸化物からなるレジスト層を、SEM にて観察した写真である。

図 6 は、現像後の Mo の不完全酸化物からなるレジスト層を、SEM にて観察した写真である。

図 7 は、本発明に係る微細加工方法を適用した光ディスクの製造工程図である。

10 図 8 は、現像後の W と Mo との不完全酸化物からなるレジスト層を、SEM にて観察した写真である。

図 9 は、実施例 3 において製造された記録容量 2.5 GB の光ディスク表面のピットパターンを SEM にて観察した写真である。

15 図 10 A ~ 図 10 C は、実施例 3 において製造された記録容量 2.5 GB の光ディスクの信号評価結果を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を適用したレジスト材料及び微細加工方法について、図面を参照しながら詳細に説明する。

20 本発明のレジスト材料は、遷移金属の不完全酸化物である。ここで、遷移金属の不完全酸化物は、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より酸素含有量が少ない方向にずれた化合物のこと、すなわち遷移金属の不完全酸化物における酸素の含有量が、上記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さい化合物のことと定義する。

例えば、遷移金属の酸化物として化学式  $MO_3$  を例に挙げて説明す

る。化学式  $\text{MoO}_3$  の酸化状態を組成割合  $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$  に換算すると、 $x = 0.75$  の場合が完全酸化物であるのに対して、 $0 < x < 0.75$  で表される場合に化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。

- 5      また、遷移金属では1つの元素が価数の異なる酸化物を形成可能なものがあるが、この場合には、遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成より実際の酸素含有量が不足している場合を本発明の範囲内とする。例えばMoは、先に述べた3価の酸化物 ( $\text{MoO}_3$ ) が最も安定であるが、その他に1価の酸化物 ( $\text{MoO}$ ) も存在する。この場合には組成割合
- 10      合  $\text{Mo}_{1-x}\text{O}_x$  に換算すると、 $0 < x < 0.5$  の範囲内であるとき化学量論組成より酸素含有量が不足した不完全酸化物であるといえる。なお、遷移金属酸化物の価数は、市販の分析装置で分析可能である。

- このような遷移金属の不完全酸化物は、紫外線又は可視光に対して吸収を示し、紫外線又は可視光を照射されることでその化学的性質が変化
- 15      する。この結果、詳細は後に述べるが、無機レジストでありながら現像工程において露光部と未露光部とでエッチング速度に差が生じる、いわゆる選択比が得られる。また、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料は、膜粒子サイズが小さいために未露光部と露光部との境界部のパターンが明瞭なものとなり、分解能を高めることができる。

- 20      ところで、遷移金属の不完全酸化物は、酸化の度合いによってそのレジスト材料としての特性が変化するので、適宜最適な酸化の度合いを選択する。例えば、遷移金属の完全酸化物の化学量論組成より大幅に酸素含有量が少ない不完全酸化物では、露光工程で大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合を伴う。このため、
- 25      遷移金属の完全酸化物の化学量論組成より僅かに酸素含有量が少ない不完全酸化物であることが好ましい。

レジスト材料を構成する具体的な遷移金属としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Ag等が挙げられる。この中でも、Mo、W、Cr、Fe、Nbを用いることが好ましく、紫外線又は可視光により大きな化学的変化を得られると  
5 といった見地から特にMo、Wを用いることが好ましい。

なお、遷移金属の不完全酸化物としては、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに複数種類の遷移金属を添加したもの、遷移金属以外の他の元素が添加されたもの等のいずれも、本発明の範囲に含まれ、特に複数種の金属元素を含むものが好ま  
10 しい。

なお、1種の遷移金属の不完全酸化物の他に、第2の遷移金属を添加したもの、さらに3種以上の遷移金属を添加したものの場合、結晶構造のある1種の遷移金属原子の一部が他の遷移金属原子で置換されたものと考えられるが、これら複数種類の遷移金属がとりうる化学量論組成に  
15 対して酸素含有量が不足しているか否かで不完全酸化物かどうかを判断することとする。

また、遷移金属以外の他の元素としては、Al、C、B、Si、Ge等のうち少なくとも1種を使用可能である。2種以上の遷移金属を組合せて用いることで、あるいは遷移金属以外の他の元素を添加すること  
20 により、遷移金属の不完全酸化物の結晶粒が小さくなるので、露光部と未露光部との境界部がさらに明瞭となり、分解能の大幅な向上が図られる。また、露光感度を改善することができる。

なお、上記レジスト材料は、所定の遷移金属を含んだターゲットを用いたAr+O<sub>2</sub>雰囲気中のスパッタリング法によって作製すればよい。  
25 例えば、チャンバー内への導入ガスの全流量に対してO<sub>2</sub>を5～20%とし、ガス圧は通常のスパッタリングのガス圧(1～10Pa)とする。

次に、上述のレジスト材料を用いた微細加工方法について説明する。

本発明の微細加工方法は、例えば、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料を基板上に成膜してレジスト層を形成する工程と、レジスト層に選択的に露光して感光される工程と、レジスト層を現像によって  
5 所定のパターンにする工程とからなる。以下では、光ディスク用のレジスト原盤のカッティング工程に本発明の微細加工方法を適用した例について説明する。勿論、本発明の微細加工方法は以下の例に限定されず、半導体装置、光学デバイス、表示デバイス、磁気デバイス等の様々な電子デバイスの微細加工に応用可能であることは言うまでもない。

#### 10 [レジスト層形成工程]

先ず、表面が十分に平滑とされた基板上に、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を成膜する。具体的な成膜方法としては、例えば遷移金属の単体からなるスパッタターゲットを用いて、アルゴン及び酸素  
15 雰囲気中でスパッタリング法により成膜を行う方法が挙げられる。この場合には、真空雰囲気中の酸素ガス濃度を変えることにより、遷移金属の不完全酸化物の酸化度合いを制御できる。2種類以上の遷移金属を含む遷移金属の不完全酸化物をスパッタリング法により成膜する場合には、異なる種類のスパッタターゲット上で基板を常に回転させることにより複数種類の遷移金属を混合させる。混合割合は、それぞれのスパッタ  
20 投入パワーを変えることにより制御する。

また、先に述べた金属ターゲットを用いた酸素雰囲気中のスパッタリング法その他、予め所望量の酸素を含有する遷移金属の不完全酸化物からなるターゲットを用いて通常アルゴン雰囲気中でスパッタリングを行うことによっても、遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト層を同様  
25 に成膜できる。

さらに、スパッタリング法その他、蒸着法によっても遷移金属の不完全

酸化物からなるレジスト層を容易に成膜可能である。

基板としては、ガラス、ポリカーボネート等のプラスチック、シリコン、アルミナチタンカーバイド、ニッケル等を用いることができる。

レジスト層の膜厚は任意に設定可能であるが、例えば 10 nm ~ 80  
5 nm の範囲内とすることができる。

#### 〔レジスト層露光工程〕

次に、レジスト層の成膜が終了した基板（以下、レジスト基板 1 と称する）を、図 1 に示される露光装置のターンテーブル 11 にレジスト成膜面が上側に配置されるようにセットする。

10 この露光装置は、レジスト層が露光される例えばレーザ光を発生する  
ビーム発生源 12 が設けられ、これよりのレーザ光が、コリメータレン  
ズ 13、ビームスプリッタ 14 及び対物レンズ 15 を通じてレジスト基  
板 1 のレジスト層にフォーカシングされて照射する構成を有する。また、  
この露光装置は、レジスト基板 1 からの反射光をビームスプリッタ 14  
15 及び集光レンズ 16 を介して分割フォトディテクタ 17 上で結ぶ構成を  
有する。分割フォトディテクタ 17 は、レジスト基板 1 からの反射光を  
検出し、この検出結果から得られるフォーカス誤差信号 18 を生成し、  
フォーカスアクチュエータ 19 に送る。フォーカスアクチュエータ 19  
は、対物レンズ 15 の高さ方向の位置制御を行うものである。ターンテ  
20 ーブル 11 には送り機構（図示は省略する。）が設けられており、レジ  
スト基板 1 の露光位置を精度良く変えることができる。また、この露光  
装置においては、データ信号 20、反射光量信号 21、及びトラッキング  
誤差信号 22 とに基づいて、レーザ駆動回路 23 がビーム発生源 12  
を制御しながら露光又はフォーカシングを行う。さらに、ターンテー  
25 ブル 11 の中心軸にはスピンドルモータ制御系 24 が設けられ、光学系の  
半径位置と所望の線速度とに基づいて、最適なスピンドル回転数を設定

スピンドルモータの制御を行う。

従来の有機レジストからなるレジスト層に対する露光工程では、露光に用いる光源自身でレジスト層にフォーカスをかけることは行われなかった。これは、有機レジストの露光に対する化学的性質の変化が連続的  
5 であるため、フォーカスに必要な程度の微弱光であっても、その光の照射によって有機材料からなるレジスト層に不要な露光が行われるためである。このため、有機レジストが感度を有しない波長の光源、例えば波長 633 nm の赤色の光源を別途用意し、その光でフォーカシングを行っていた。このように、従来の有機レジスト用の露光装置は、2つの異なる波長の光源を用いるため、波長分離が可能な光学系を設けざるを得  
10 ないので光学系が非常に複雑となることや、そのコストが増加する等の欠点を有する。さらに、従来の有機レジスト用の露光装置では、対物レンズの高さ位置制御に用いられるフォーカス誤差信号の分解能が検出に用いる光源（例えば波長 633 nm）の波長に比例するために、露光に  
15 用いる光源で得られる分解能が得られず、精度が高く安定したフォーカシングを行えないといった問題を有する。

これに対して、無機レジストである本発明のレジスト材料は、図 2 に露光に用いる光源の照射パワーと、露光部と未露光部とでのエッチング速度の差（コントラスト）との関係を示すように、露光に対する化学的  
20 性質の変化が極めて急峻である。すなわち、露光が開始される照射閾値パワー  $P_0$  未満の照射パワーに対しては、繰り返しの照射に対しても不要な露光が行われないため、 $P_0$  未満の照射パワーによって露光光源自身でフォーカシングをかけることが可能となる。したがって、本発明の微細加工方法では、波長分離を行う光学系が不要となり露光装置の低コスト化を達成するとともに、露光波長に相当する高精度なフォーカシ  
25 グを実現して正確な微細加工を達成できる。また、無機レジストである

本発明のレジスト材料では、照射閾値パワー  $P_0$  未満の微弱光では露光されないため、通常の有機レジストを用いるプロセスで必要とされる室内照明の紫外光のカットも不要となる。

- 上述のように、照射閾値パワー  $P_0$  未満の光を用いてフォーカシング  
5 をかけた後、所望の半径位置にターンテーブル 11 を移動させる。ここでは、対物レンズ 15 等の光学系の面内方向の位置を固定し、ターンテーブル 11 を移動させることによってレジスト基板 1 の露光位置を変えることとするが、勿論、レジスト基板 1 を載置したターンテーブル 11 を固定し光学系の位置を変えてもかまわない。
- 10 そして、ビーム発生源 12 からレーザ光を照射すると同時にターンテーブル 11 を回転させて、レジスト層に対して露光を行う。この露光は、ターンテーブル 11 を回転させながら、レジスト基板 1 の半径方向にターンテーブル 11 を連続的に僅かな距離ずつ移動させることによって、微細凹凸の潜像、すなわち記録用ディスクの場合はスパイラル状の案内  
15 溝を形成する。また、光ディスクの場合には、微細凹凸の潜像として情報データ用凹凸ピット及び案内溝の蛇行を形成する。また、磁気ハードディスク等の同心円状のトラックが用いられるディスクを作製する際には、ターンテーブル 11 又は光学系を連続的ではなくステップ的に送ることにより対応可能である。
- 20 上述のような設定により、情報データに応じてピット又は案内溝に対応した照射閾値パワー  $P_0$  以上の所望のパワーの照射パルス又は連続光を、レジスト基板 1 の所望な位置から順次レジスト層に照射し、露光を行う。照射パルスの例を、図 3 A 及び図 3 B に示し、連続光の例を図 3 C に示す。

- 25 本発明の遷移金属の不完全酸化物からなるレジスト材料は、照射閾値パワー  $P_0$  以上の紫外線又は可視光の照射によってその化学的性質が変



化し、アルカリ又は酸に対するエッチング速度が露光部と未露光部とで異なる、いわゆる選択比を得ることができる。

このとき、照射パワーを低くする程短く且つ狭いピットの形成が可能であるが、極端に照射パワーを低くすると照射閾値パワーに近づくため  
5 に安定したパターン形成が困難となる。このため、最適な照射パワーを適宜設定して露光する必要がある。

なお、本発明者らは、本発明のレジスト材料と、波長 660 nm の赤色半導体レーザ、波長 185 nm、254 nm、及び 405 nm 程度にピークを有する水銀ランプからの露光とを組み合わせることによって選  
10 択比が得られ、微細なピットパターンを形成可能であることを実際に確認した。

#### 〔レジスト層現像工程〕

次に、このようにしてパターン露光されたレジスト基板 1 を現像することにより、所定の露光パターンに応じたピット又は案内溝の微細凹凸  
15 が形成されてなる光ディスク用のレジスト原盤が得られる。

現像処理としては、酸又はアルカリ等の液体によるウェットプロセスによって選択比を得ることが可能であり、使用目的、用途、装置設備等によって適宜使い分けることが可能である。ウェットプロセスに用いられるアルカリ現像液としてはテトラメチルアンモニウム水酸化溶液、K  
20 OH、NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等の無機アルカリ水溶液等を用いることができ、酸現像液としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等を用いることができる。また、本発明者らは、ウェットプロセスの他、プラズマ又は反応性イオンエッチング (Reactive Ion Etching :RIE) と呼ばれるドライプロセスによっても、ガス種及び複数のガスの混合比を調整することにより  
25 り現像が可能であることを確認した。

ここで、露光感度の調整方法について説明する。例えば化学式  $\text{WO}_3$

で表される遷移金属の酸化物を組成割合  $W_{1-x}O_x$  に換算した場合、 $x$  は 0.1 より大、0.75 未満の範囲内で良好な露光感度を得られる。このとき、 $x = 0.1$  は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。また、 $x$  を 0.4 ~ 0.7 程度とすることで最も高い露光感度を得られる。

また、化学式  $MoO_3$  で表される遷移金属の酸化物を組成割合  $Mo_{1-x}O_x$  に換算した場合、 $x$  は 0.1 より大、0.75 未満の範囲内で良好な露光感度を得られる。このとき、 $x = 0.1$  は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。また、 $x$  を 0.4 ~ 0.7 程度とすることで最も高い露光感度を得られる。

また、化学式  $MoO$  で表される遷移金属の酸化物を組成割合  $Mo_{1-x}O_x$  に換算した場合、 $x$  は 0.1 より大、0.5 未満の範囲内で良好な露光感度を得られる。このとき、 $x = 0.1$  は、露光工程における大きな照射パワーを要したり、現像処理に長時間を有したりする等の不都合が発生する臨界値である。

レジスト材料の露光感度が高い程、露光時の照射パワーを低減できる他、パルス幅又は線速度に対応する露光時間を短くできる等の利点を有するが、逆に感度が高すぎるとフォーカス設定時に不要な露光を生じる、又はプロセス室照明環境により悪影響を受けるといった不都合が生じるため、用途によって最適な露光感度を適宜選択する。本発明のレジスト材料の露光感度の調整には、酸素含有量を増減することの他に、遷移金属の不完全酸化物に第 2 の遷移金属を添加することが有効である。例えば、 $W_{1-x}O_x$  に  $Mo$  を添加することにより、露光感度を約 30 % 程度改善することができる。

また、露光感度の調整は、レジスト材料の組成を変化させる他に、基板材料を選択することや、基板に露光前処理を施すことによっても可能である。実際に、石英、シリコン、ガラス、及びプラスチック（ポリカーボネート）を基板として用いた場合の、基板種類の違いによる露光感度の違いを調べたところ、基板の種類により露光感度が異なり、具体的にはシリコン、石英、ガラス、プラスチックの順に感度が高いことが確認された。この順序は、熱伝導率の順に対応しており、熱伝導率が小さい基板ほど露光感度が良好となる結果であった。これは、熱伝導率が小さい基板ほど、露光時の温度上昇が著しいため、温度上昇に伴ってレジスト材料の化学的性質が大きく変化するためと考えられる

露光前処理としては、基板とレジスト材料との間に中間層を形成する処理、熱処理、紫外線照射する処理などがある。

とくに、単結晶シリコンからなるシリコンウエハのように熱伝導率が高い基板を用いる場合には、中間層として熱伝導率の比較的低い層を基板上に形成することによって、露光感度を適切に改善することができる。中間層によって露光時のレジスト材料への熱の蓄積が改善されるためである。なお、その中間層を構成する熱伝導率の低いものとして、アモルファスシリコン、二酸化ケイ素（ $\text{SiO}_2$ ）、窒化シリコン（ $\text{SiN}$ ）、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）などが適している。また、その中間層はスパッタリング法やその他の蒸着法によって形成すればよい。

また、石英基板上に厚さ  $5\text{ }\mu\text{m}$  の紫外線硬化樹脂をスピンコートした後紫外線の照射により液状樹脂を硬化させた基板では、その露光感度が未処理の石英基板に比べて改善していることが確認された。これも、紫外線硬化樹脂の熱伝導率がプラスチック程度に低いことから説明可能と考えられる。

また、熱処理、紫外線照射等の露光前処理によっても露光感度の改善

が可能である。これらの露光前処理を施すことによって、不完全ではあるもののある程度本発明のレジスト材料の化学的性質が変化するためと考えられる。

上述のように、材料組成、現像条件、基板の選択等によって、種々の特性を有する遷移金属の不完全酸化物からなるレジストを機能させることが可能であるが、さらにレジスト材料としての応用範囲を拡大する観点から、2層レジスト法は極めて有効である。以下に、2層レジスト法の概要を図4A～図4Dを参照しながら説明する。

まず、本発明の遷移金属の不完全酸化物からなる第1のレジスト層30を堆積させる前に、図4Aに示すように基板31上にこの第1のレジスト層30を構成する遷移金属の不完全酸化物との間で非常に高い選択比が得られる材料を堆積させて第2のレジスト層32とする。

次に、図4Bに示すように、第1のレジスト層30に対して露光及び現像処理を施し、第1のレジスト層30をパターンニングする。

次に、第1のレジスト層30からなるパターンをマスクとして、第2のレジスト層32に選択比の高いエッチング条件でエッチングを行う。これにより、図4Cに示すように、第1のレジスト層30のパターンを第2のレジスト層32に転写する。

最後に、第1のレジスト層30を除去することにより、図4Dに示すように第2のレジスト層32のパターンニングが完了する。

なお、2層レジスト法に本発明を適用する場合には、例えば基板として石英を用い、第2のレジスト層としてCr等の遷移金属を用い、フロン系のガスを用いてRIE、プラズマエッチング等を行うことにより、第1のレジスト層を構成する遷移金属の不完全酸化物と第2のレジスト層との間でほぼ無限大の選択比が得られる。

以上説明したように、本発明の微細加工方法では、先に述べた遷移金

属の不完全酸化物からなるレジスト材料を用いるので、無機レジストを用いながら、紫外線又は可視光と組み合わせて露光可能であるという利点を有する。これは、紫外線又は可視光に対して光学的に透明であるためにこれらを露光源として利用できず電子ビームやイオンビーム等の高価な露光装置が必要不可欠となる従来の無機レジストとは全く異なることである。

また、描画速度の速い紫外線又は可視光を使用可能であるので、電子ビームを用いる従来の無機レジストを用いた微細加工方法に比べて、露光に要する時間を大幅に短縮することができる。

10    また、遷移金属の不完全酸化物からなる無機レジスト材料を用いるので、露光部と未露光部との境界部のパターンが明瞭となり、高精度な微細加工を実現する。また、露光時に露光源そのものでフォーカシングを行うことができるので、高い分解能を得ることができる。

このように、本発明の微細加工方法は、微細なパターンを形成するにあたって、 $P = K \cdot \lambda / NA$ で表される関係のうち比例定数 $K$ を低下させる手法であって、露光波長 $\lambda$ を短波長化し対物レンズの開口数 $NA$ を大口径化して微細加工を実現する従来の手法とは異なり、既存の露光装置を利用してさらなる微細化を進めることができる。具体的には、本発明によれば比例定数 $K$ を $0.8$ 未満とすることが可能であり、被加工物の最小微細加工周期 $f$ を以下のように小さくすることができるのである。

$$f < 0.8 \lambda / NA$$

したがって、本発明によれば、既存の露光装置をそのまま利用した安価なデバイス供給と、これまで以上の極微細加工の実現とを同時に達成することが可能である。

25    【実施例】

以下、本発明を適用した具体的な実施例について、実験結果に基づい

て説明する。

### <実施例 1>

実施例 1 では、レジスト材料として W の 3 価の不完全酸化物を用い、光ディスク用レジスト原盤を実際に作製した。

- 5      先ず、十分に平滑化されたガラス基板上に、スパッタリング法により W の不完全酸化物からなるレジスト層を均一に成膜した。このとき、W の単体からなるスパッタターゲットを用い、アルゴンと酸素との混合雰囲気中でスパッタリングを行い、酸素ガス濃度を変えて W の不完全酸化物の酸化度合いを制御した。
- 10     堆積したレジスト層をエネルギー分散型 X 線検出装置 (Energy Dispersive X-ray spectrometer: EDX) にて解析したところ、組成割合  $W_{1-x}O_x$  で表したときに  $x = 0.63$  であった。また、レジスト層の膜厚は 40 nm とした。また、屈折率の波長依存性は、分光エリプソメトリック法により測定した。
- 15     レジスト層の成膜が終了したレジスト基板を、図 1 に示す露光装置のターンテーブル上に載置した。そしてターンテーブルを所望の回転数で回転させながら照射閾値パワー未満のレーザを照射し、レジスト層にフォーカスが合うようにアクチュエータにて対物レンズの高さ方向の位置を設定した。
- 20     次に、光学系を固定した状態で、ターンテーブルに設けられた送り機構により所望の半径位置にターンテーブルを移動させ、情報データに応じてピットに対応する照射パルスをレジスト層に照射し、レジスト層を露光する。このとき、ターンテーブルを回転させたままレジスト基板の半径方向にターンテーブルを連続的に僅かな距離にて移動させながら、
- 25     露光を行う。なお、露光波長を 0.405 nm とし、露光光学系の開口数 NA を 0.95 とした。また、露光時の線速度を 2.5 m/s とし、

照射パワーを6.0 mWとした。

次に、露光の終了したレジスト基板を、アルカリ現像液によるウェットプロセスにより現像した。この現像工程では、レジスト基板を現像液に浸したまま、エッチングの均一性を向上させるために超音波を加えた  
5 状態で現像を行い、現像終了後には純水及びイソプロピルアルコールにより十分に洗浄し、エアブロー等で乾燥させてプロセスを終了した。アルカリ現像液としてはテトラメチルアンモニウム水酸化溶液を用い、現像時間は30分とした。

図5に、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope :SEM) に  
10 て観察した現像後のレジストパターンを示す。図5では、ピット部分が露光部に対応し、未露光部のレジスト層に対して凹となっている。このように、Wの不完全酸化物からなるレジスト材料は、いわゆるポジティブタイプのレジストとなる。すなわち、Wの不完全酸化物からなるレジスト層において、未露光部のエッチング速度は、露光部のエッチング速  
15 度に比較して遅いため、未露光部のレジスト層は成膜後の膜厚を現像後も殆ど維持した。これに対して露光部のレジスト層はエッチングにより除去され、露光部においてはガラス基板の表面が露出することとなった。

なお、図5に示す4つのピットのうち、最小のピットは、幅0.15  $\mu\text{m}$ であり、長さ0.18  $\mu\text{m}$ であった。このように、本発明のレジスト材料を用いた微細加工方法によって、従来の有機レジストで期待され  
20 るピット幅0.39  $\mu\text{m}$ と比較して著しい解像度の向上が可能であるとわかる。また、図5から、ピットのエッジが非常に明瞭なものとなっていることもわかる。

また、現像後のピットの幅及び長さは、露光光源の照射パワー及びパ  
25 ルス幅によって変動することがわかった。

<実施例2>

実施例 2 では、レジスト材料として Mo の 3 価の不完全酸化物を用い、光ディスク用レジスト原盤を実際に作製した。

スパッタターゲットとして Mo を用いたこと以外は実施例 1 とほぼ同様の工程を経ることにより、Mo の不完全酸化物からなるレジスト層を  
5 ガラス基板上に堆積させ、このレジスト層を露光・現像して図 6 に示すようなピットを形成した。なお、堆積したレジスト層を EDX にて解析したところ、組成割合  $Mo_{1-x}O_x$  で表したときに  $x = 0.59$  であった。

Mo の不完全酸化物からなるレジスト層では、W の不完全酸化物とは  
10 逆に、Mo の不完全酸化物がテトラメチルアンモニウム水酸化溶液に対してネガティブタイプのレジストとして作用するため、図 6 に示すように未露光部に対して露光部のピット部分が凸状となる。

#### <比較例 1>

比較例 1 では、レジスト材料として W の完全酸化物  $WO_3$  を用いて光  
15 ディスク用レジスト原盤の作製を試みた。

先ず、スパッタリング法により、ガラス基板上に、W の完全酸化物からなるレジスト層を堆積した。堆積したレジスト層を EDX にて解析したところ、組成割合  $W_{1-x}O_x$  で表したときに  $x = 0.75$  であった。  
なお、透過型電子線顕微鏡による電子線回折の解析結果より、WO 不完  
20 全酸化物の露光前の結晶状態はアモルファスであることが確認された。

このレジスト層を実施例 1 及び実施例 2 と同等又は十分に強い照射パワーで露光したが、1 より大きな選択比が得られず、所望のピットパターンの形成ができなかった。つまり、W の完全酸化物が露光源に対して光学的に透明であるため、吸収が小さく、レジスト材料の化学的変化を生  
25 じせしめるに至らないのである。

#### <比較例 2>



比較例 2 では、レジスト材料として Mo の完全酸化物  $\text{MoO}_3$  を用いて光ディスク用レジスト原盤の作製を試みた。

5 先ず、スパッタリング法により、ガラス基板上に、Mo の完全酸化物からなるレジスト層を堆積した。堆積したレジスト層を EDX にて分析したところ、組成割合  $\text{W}_{1-x}\text{O}_x$  で表したときに  $x = 0.75$  であった。

このレジスト層を実施例 1 及び実施例 2 と同等又は十分に強い照射パワーで露光したが、20.1 より大きな選択比が得られず、所望のピットパターン  
10 の形成ができなかった。つまり、Mo の完全酸化物も、W の場合と同様に露光源に対して光学的に透明であるため、吸収が小さく、レジスト材料の化学的変化を生じせしめるに至らないのである。

#### <実施例 3>

実施例 3 では、レジスト材料として W の 3 価と Mo の 3 価との不完全酸化物を用いて光ディスク用レジスト原盤を実際に作製し、最終的に光ディスクを作製した。その製造工程の概略を図 7 に示す。

15 先ず、シリコンウエハを基板 100 とし、その基板上に、スパッタリング法によりアモルファスシリコンからなる中間層 101 を 80 nm の膜厚で均一に成膜した。ついで、その上にスパッタリング法により W と Mo との不完全酸化物からなるレジスト層 102 を均一に成膜した（図 7（a））。このとき、W と Mo との不完全酸化物からなるスパッタ  
20 ーゲットを用い、アルゴン雰囲気中でスパッタリングを行った。このとき、堆積したレジスト層を EDX にて解析したところ、成膜された W と Mo との不完全酸化物における W と Mo との比率は 80 : 20 であり、酸素の含有率は 60 at.% であった。また、レジスト層の膜厚は 55 nm であった。なお、透過型電子線顕微鏡による電子線回折の解析結果より、WMoO 不完全酸化物の露光前の結晶状態はアモルファスであるこ  
25 とが確認された。

レジスト層の露光工程以降は、露光条件以外は実施例 1 と同じ条件で処理を行い、光ディスク用レジスト原盤 103 を作製した（図 7（b）、（c））。実施例 3 における露光条件を以下に示す。

- ・露光波長：0.405 nm・露光光学系の開口数 NA：0.95・変調：17 PP・ビット長：112 nm・トラックピッチ：320 nm・露光時の線速度：4.92 m/s・露光照射パワー：6.0 mW・書込方式：相変化ディスクと同様な簡易書込み方式

- 図 8 に、SEM にて観察した現像後の光ディスク用レジスト原盤のレジストパターンの一例を示す。W と M o との不完全酸化物からなるレジスト材料はポジティブタイプのレジストとなり、図 8 ではピット部分が露光部に対応し、未露光部のレジスト層に対して凹となっている。また、形成されたピット長（径）は約 130 nm であり、片面 25 GB の高密度光ディスクに要求される最短ピット長 170 nm（0.17  $\mu$ m）以下を達成していることが確認された。さらに、レジストパターンとして、ピット列方向に 300 nm ピッチ、トラック方向に 320 nm ピッチの一定のピッチで同一形状のピットが形成されている様子が観察され、安定したピット形成が可能であることが確認された。

- つぎに、電鍍法によってレジスト原盤の凹凸パターン面上に金属ニッケル膜を析出させ（図 7（d））、これをレジスト原盤から剥離させた後に所定の加工を施し、レジスト原盤の凹凸パターンが転写された成型用スタンプ 104 を得た（図 7（e））。

- その成型用スタンプを用いて射出成型法によって熱可塑性樹脂であるポリカーボネートからなる樹脂製ディスク 105 を複製した（図 7（f））。ついで、その樹脂製ディスクの凹凸面に Al 合金の反射膜 106（図 7（h））と膜厚 0.1 mm の保護膜 107 とを成膜することにより 12 cm 径の光ディスクを得た（図 7（i））。なお、以上のレジスト原盤

から光ディスクを得るまでの工程は従来公知の技術で製造した。

図 9 に、SEM にて観察した上記光ディスク表面のピットパターンの一  
例を示す。ここでは、150 nm 長のピット、幅 130 nm の線状の  
ピットなどが実際の信号パターンに対応する状態でピットが形成されて  
5 おり、記録容量 25 GB の光ディスクとなっていることが確認された。

つぎに、上記光ディスクを以下の条件で読出し、その RF 信号をアイ  
パターンとして得て、信号評価を行った。その結果を図 10 に示す。

- ・トラッキングサーボ：プッシュプル法
- ・変調：17PP
- 10 ・ピット長：112 nm
- ・トラックピッチ：320 nm
- ・読出し線速度：4.92 m/s
- ・読出し照射パワー：0.4 mW

読出したままのアイパターン（図 10 A）についてコンベンショナル  
15 ・イコライゼーション処理を行なったアイパターン（図 10 B）におけ  
るジッタ値は 8.0 %、リミット・イコライゼーション処理を行なった  
アイパターン（図 10 C）におけるジッタ値は 4.6 % と十分に低い値  
となっており、記録容量 25 GB の ROM ディスクとして実用上問題の  
ない良好な結果が得られた。

20

#### 産業上の利用可能性

以上の説明からも明らかなように、本発明に係るレジスト材料は、紫  
外線又は可視光に対する吸収を示す遷移金属の不完全酸化物からなるの  
で、紫外線又は可視光を露光源とする既存の露光装置にて露光が可能で  
25 ある。また、本発明によれば、分子サイズの小さい遷移金属の不完全酸  
化物をレジスト材料として用いるので、良好なエッジパターンを得られ、

高精度なパターンニングが可能となる。

したがって、このようなレジスト材料を用いた微細加工方法では、安価なデバイス供給と、これまで以上の極微細加工とを両立することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 遷移金属の不完全酸化物を含むレジスト材料であって、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであることを特徴とするレジスト材料。  
5
2. 前記レジスト材料が酸化物を含むアモルファス無機材料であることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。
3. 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。  
10
4. 上記遷移金属の不完全酸化物が3価の酸化物であり、当該遷移金属の不完全酸化物を組成割合  $A_{1-x}O_x$  (ただし、Aは遷移金属である。) で表したとき、 $0 < x < 0.75$  であることを特徴とする請求項3記載  
15
5. 上記遷移金属はMo又はWであることを特徴とする請求項4記載のレジスト材料。
6. 上記遷移金属の不完全酸化物にはさらに遷移金属以外の他の元素が添加されていることを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。
7. 上記遷移金属以外の他の元素は、Al、C、B、Si、Geのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項6記載のレジスト材料。  
20
8. 遷移金属の不完全酸化物を含み、該不完全酸化物は、酸素の含有量が前記遷移金属のとりうる価数に応じた化学量論組成の酸素含有量より小さいものであるようなレジスト材料よりなるレジスト層を基板上に  
25
- 成膜した後、該レジスト層を選択的に露光し、現像して所定の形状にパターンニングすることを特徴とする微細加工方法。

9. 前記レジスト材料が酸化物を含むアモルファス無機材料であることを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

10. 紫外線又は可視光により露光することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

5 11. 上記紫外線又は可視光は、波長150nm～410nmであることを特徴とする請求項10記載の微細加工方法。

12. 有機アルカリ、無機アルカリ又は酸水溶液のうち少なくとも1種を用いて現像することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

13. ガラス、プラスチック、シリコン、アルミナチタンカーバイド、  
10 ニッケルのうち少なくとも1種からなる基板上に上記レジスト層を形成することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

14. 前記基板と前記レジスト層との間に、基板よりも熱伝導率が小さい中間層を形成することを特徴とする請求項13記載の微細加工方法。

15. 上記中間層は、アモルファスシリコン、二酸化ケイ素、窒化シリコン、アルミナのうち少なくとも1種からなる薄膜であることを特徴とする請求項14記載の微細加工方法。

16. スパッタリング法又は蒸着法により上記レジスト層を形成することを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

17. 上記スパッタリング法は、遷移金属からなるターゲットを用い、  
20 酸素含有雰囲気中で行うことを特徴とする請求項16記載の微細加工方法。

18. 上記遷移金属は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Nb、Cu、Ni、Co、Mo、Ta、W、Zr、Ru、Agのうち少なくとも1つであることを特徴とする請求項8記載の微細加工方法。

1/8

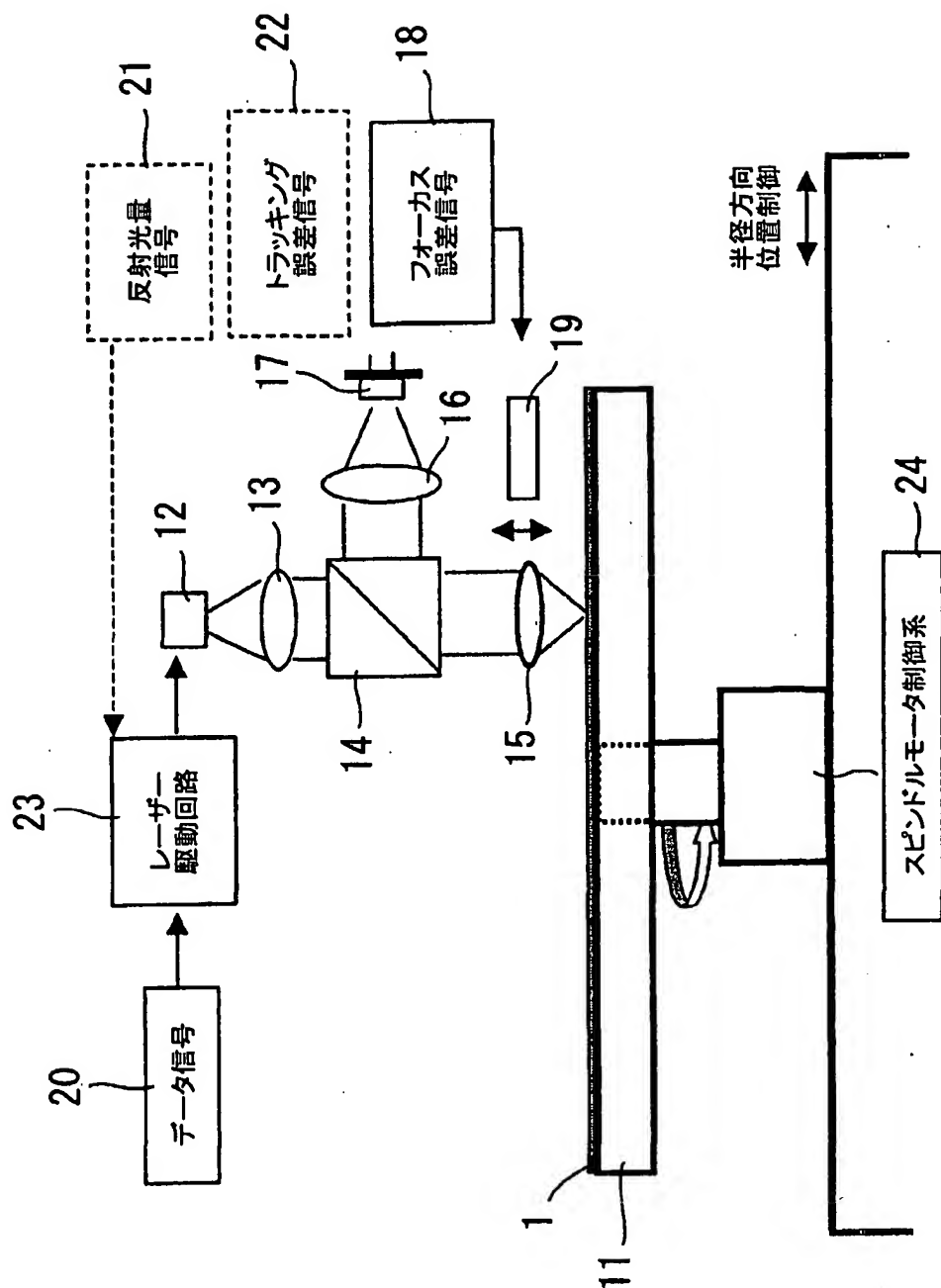


Fig.1

2/8

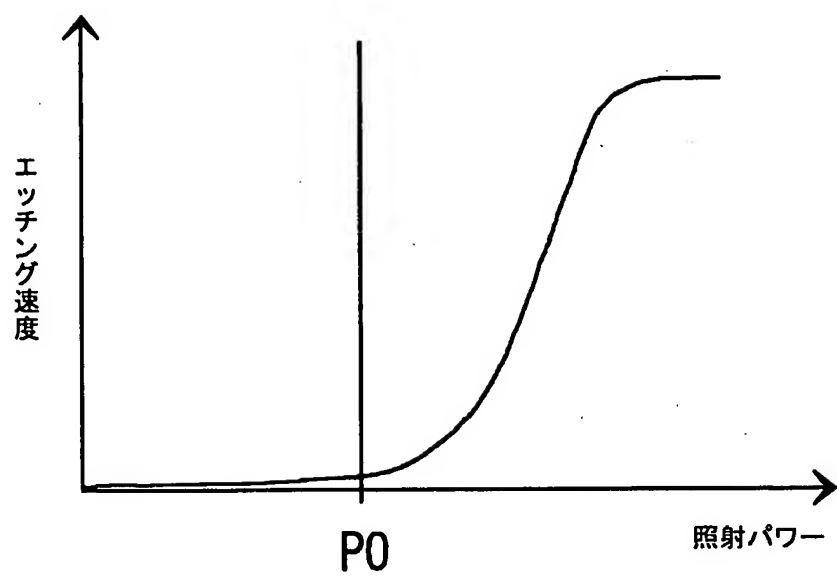


Fig.2



3/8

Fig.3A

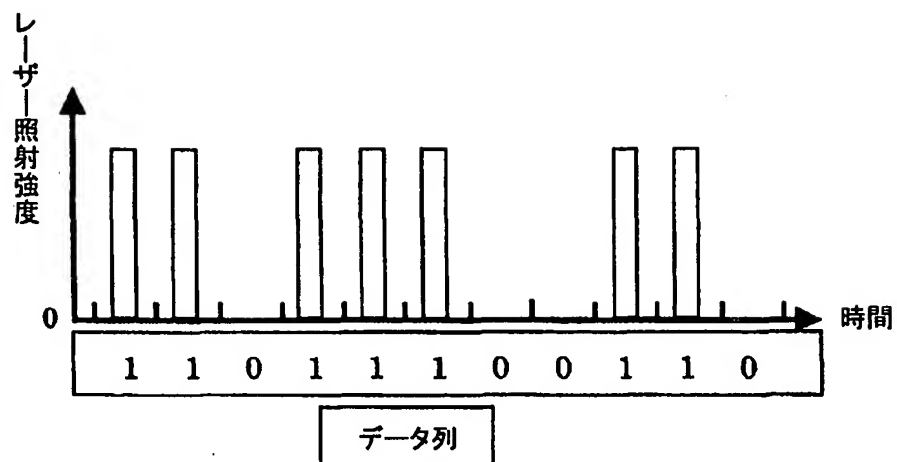


Fig.3B

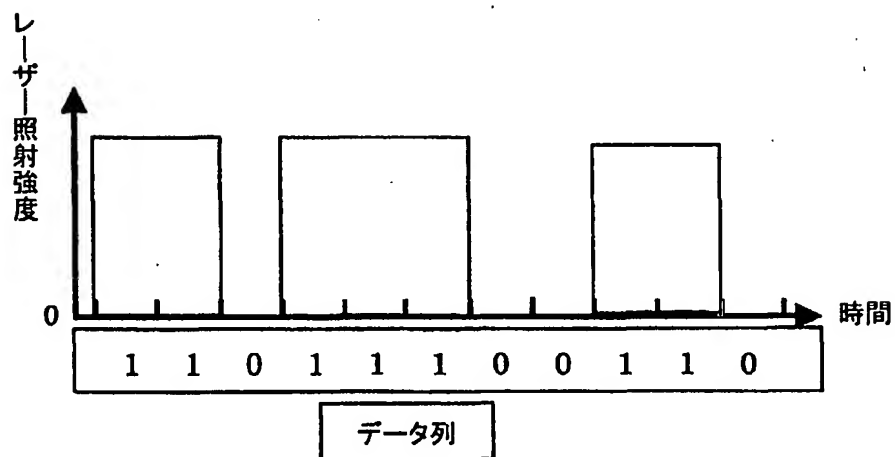
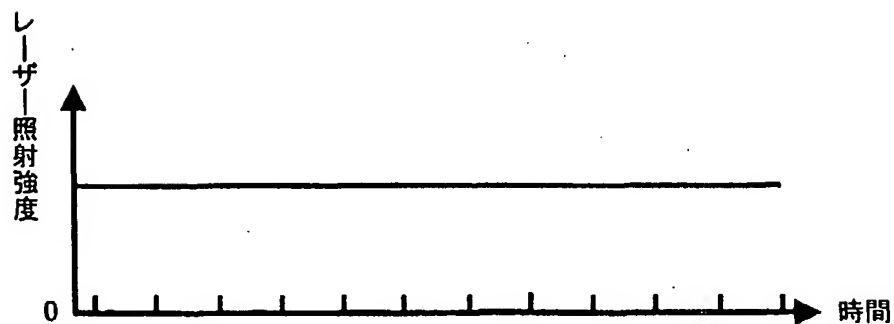


Fig.3C



4/8

Fig.4A

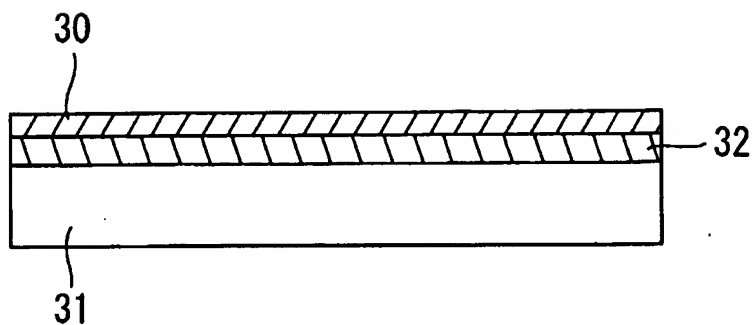


Fig.4B

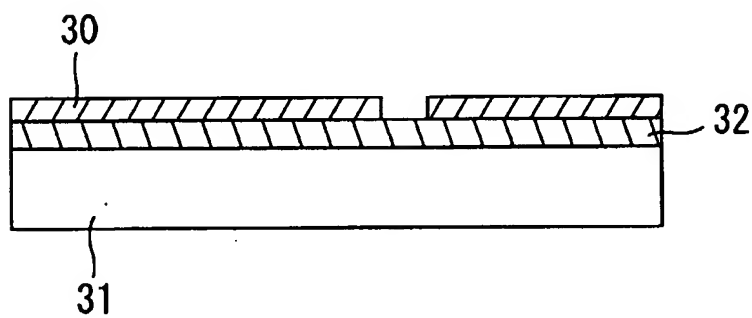


Fig.4C

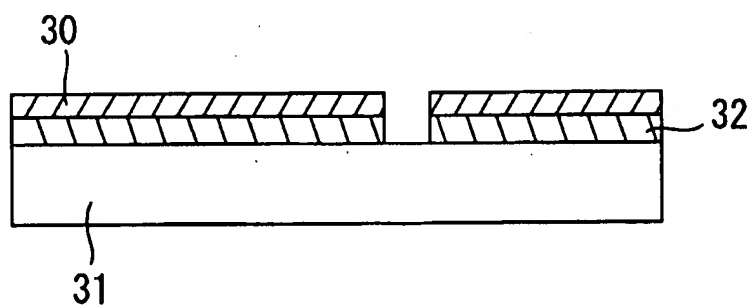
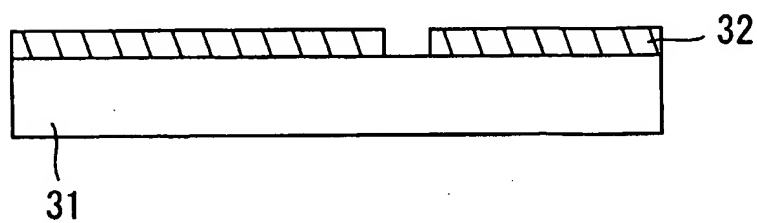


Fig.4D



5/8

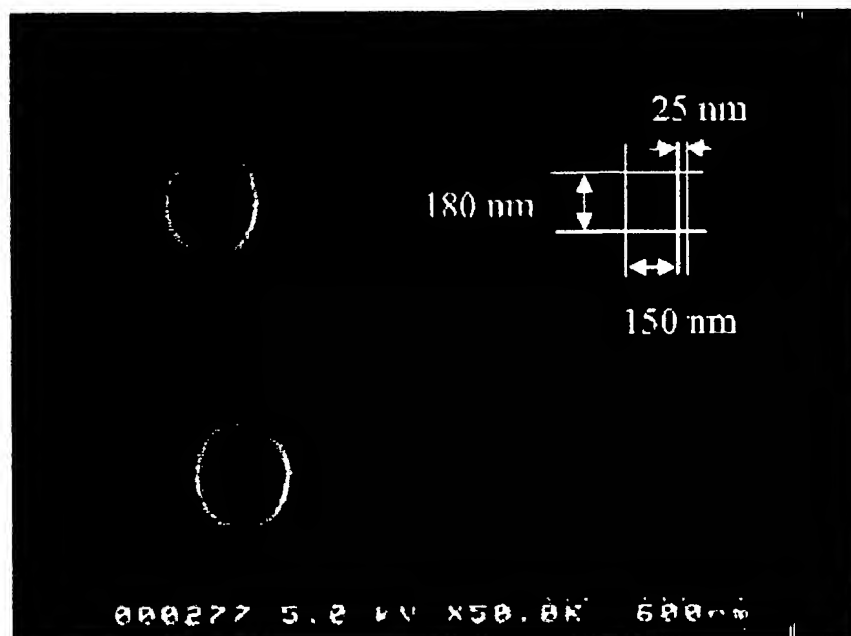


Fig.5

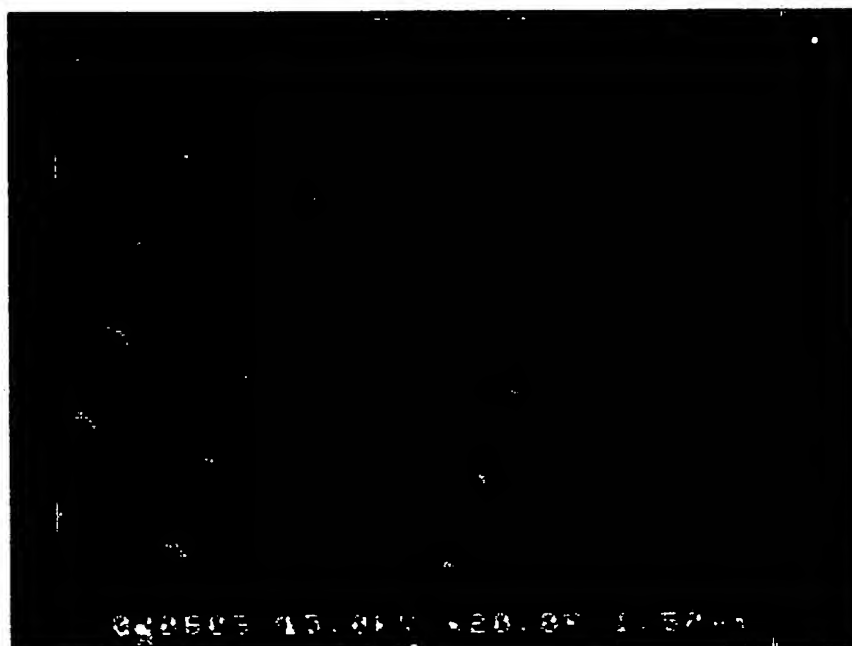


Fig.6

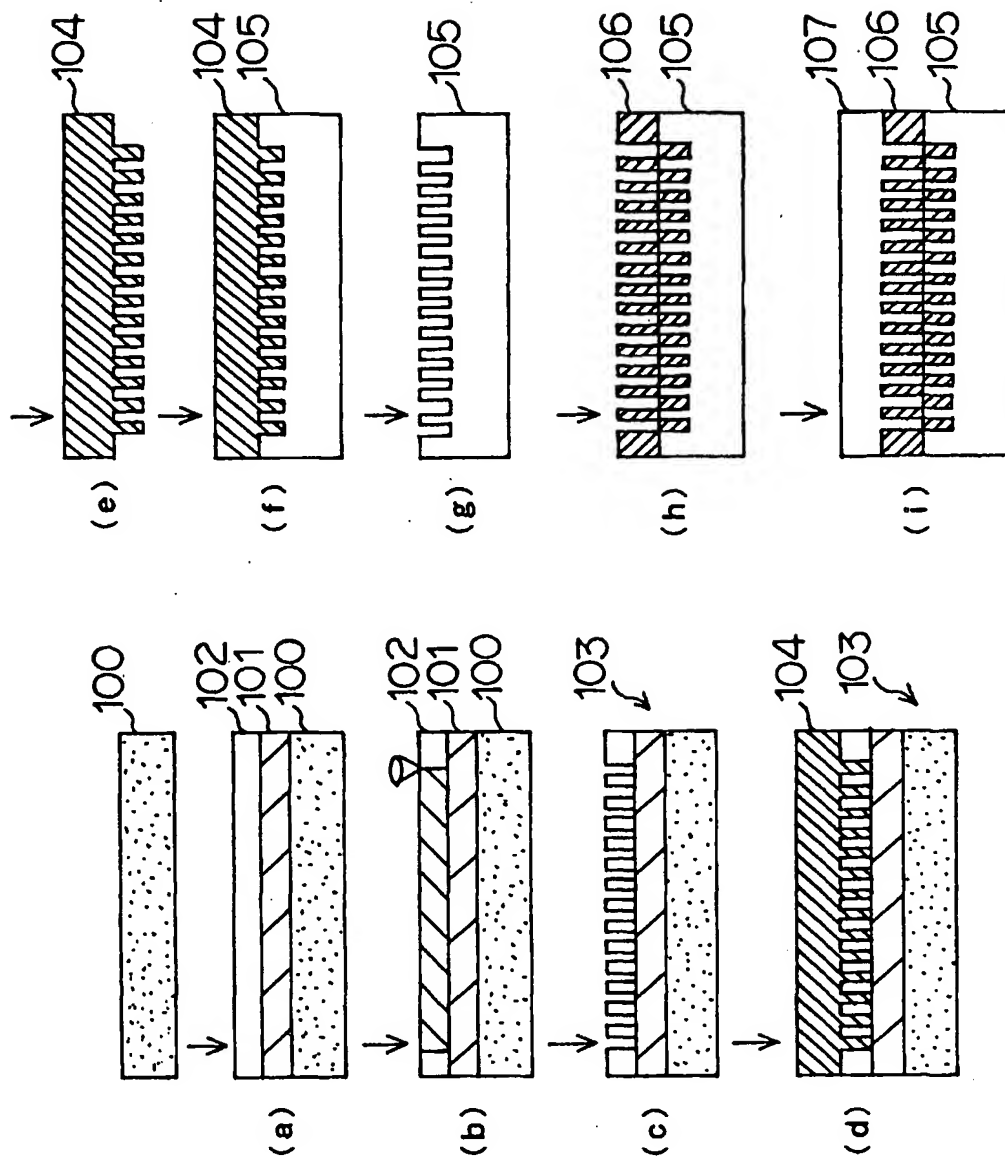


Fig.7

7/8



Fig.8

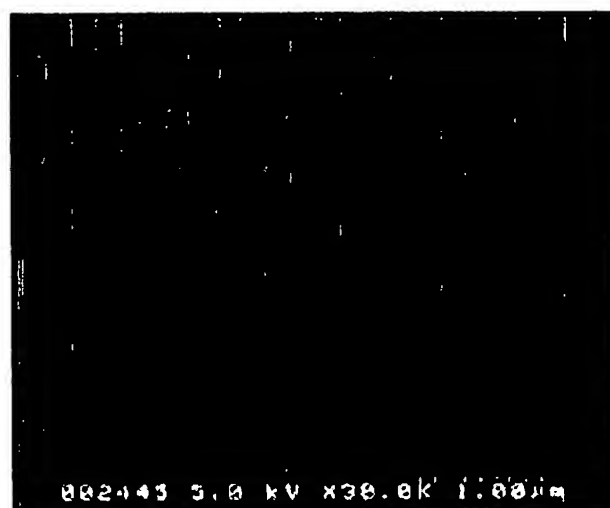


Fig.9

8/8

Fig.10A



Fig.10B

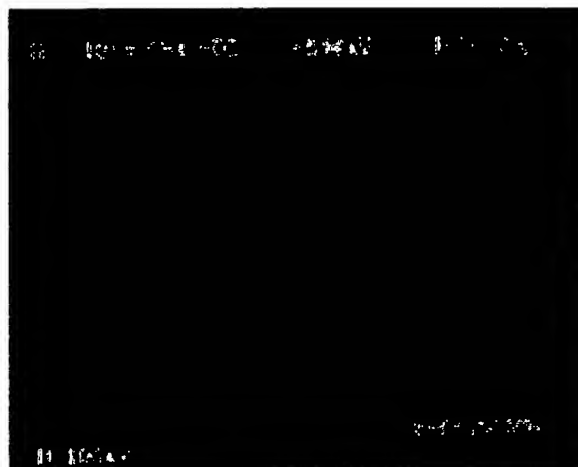


Fig.10C

